

A2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-131635

(43)Date of publication of application : 28.07.1984

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
C08J 7/10

(21)Application number : 58-006498

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.01.1983

(72)Inventor : UCHIYAMA AKIRA
SAKAMAKI NOBORU
YONEKURA KATSUYOSHI**(54) METHOD FOR IMPROVING SURFACE GLOSS OF MOLDED ARTICLE OF THERMOPLASTIC ELASTOMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve the surface gloss and coating film adhesivity of the molded article of a specific thermoplastic elastomer, by treating the surface with corona discharge, and coating with a urethane coating.

CONSTITUTION: The surface of a thermoplastic elastomer comprising a mixture of a polyolefin and a partially cross-linked ethylene-olefin copolymer rubber at a weight ratio of e.g. 70/30W30/70, is treated with corona discharge, and coated with a urethane coating (preferably a primary-type blocked urethane coating).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-70742

⑪ Int. Cl.⁵
C 08 J 7/04
// C 08 J 7/00

識別記号
CEQ
3 0 3

庁内整理番号
7258-4F
7258-4F

⑭ 公告 平成3年(1991)11月8日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性エラストマー成形物の表面光沢改良方法

⑯ 特 願 昭58-6498

⑰ 公 開 昭59-131635

⑱ 出 願 昭58(1983)1月18日

⑲ 昭59(1984)7月28日

⑳ 発 明 者 内 山 晃 千葉県市原市有秋台東三丁目2番地
㉑ 発 明 者 酒 巻 昇 千葉県市原市有秋台西2-4-1
㉒ 発 明 者 米 倉 克 佳 千葉県市原市有秋台東3-2
㉓ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
㉔ 代 理 人 弁理士 井上 雅生
審 査 官 田 中 久 直
㉕ 参 考 文 献 特開 昭49-93418 (JP, A) 特公 昭40-15656 (JP, B1)
特公 昭46-21317 (JP, B1) 特公 昭38-21230 (JP, B1)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムの部分架橋物とからなる熱可塑性エラストマーの成形物の表面光沢を改善する方法に於いて、該成形物の表面にウレタン塗料を塗布すると共に塗布に際してあらかじめ該成形物の表面をコロナ放電処理する事を特徴とする熱可塑性エラストマー成形物の表面光沢改良方法。

発明の詳細な説明

ポリオレフィン及びエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム部分架橋物のシートは、現在自動車内装シートの表皮材、建材の表皮材として使用されているが、表面光沢に乏しいため、表面光沢を有し、且つレザー感を必要とする高級車の内装シートの表皮材又はレザー感を必要とする建材等の分野では殆んど使用されていなかった。

本発明はかかるポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムの部分架橋物からなる熱可塑性エラストマー成形物の表面光沢を改良する方法に関するもので、該成形物の表面にウレタン塗料を塗布すると共に塗布に際してあらかじめ該成形物の表面をコロナ処理をする事を特徴とする発明である。

本発明において、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋物とのブレンド体からなる熱可塑性エラストマーとしては、次のようなものが示される。

- 5 (I) エチレンまたはプロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表される各種ポリオレフィン系樹脂およびエチレンと炭素数3~14の α -オレフィンとの2元共重合体ゴムまたはこれに各種ポリエチレン化合物を更に共重合させた3元共重合体ゴムであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋物のブレンド体からなる熱可塑性組成物(例えば、特公昭53-21021号公報および特開昭55-71738号公報参照)
- 10 (II) ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとのブレンド体を動的に熱処理をして得られた熱可塑性組成物(例えば特公昭53-34210号公報、特開昭53-149240号公報および同53-149241号公報参照)
- 20 (III) ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとのブレンド体を動的に熱処理をして得られたものに、更にポリオレフィン系樹脂をブレンドして得られた熱可塑性

組成物（例えば特開昭53-145857号公報および同54-16554号公報参照）

(IV) エチレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表されるペルオキシド架橋型ポリオレフィン系樹脂、プロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表されるペルオキシド非架橋型ポリオレフィン系樹脂およびエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムのブレンド体を動的に熱処理して得られた熱可塑性組成物（例えば特開昭55-71739号公報参照）

これらの各種の熱可塑性エラストマーにおいて、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋物とは、80/20~20/80、好ましくは70/30~30/70の重量比となるようにブレンドして用いられる。ポリオレフィン系樹脂としては、シート成形時の成形し易さ、シートの耐傷付性などの点からポリエチレン、特に低密度ポリエチレンとポリプロピレンとを10/90~70/30の重量比で混合して用いることが好ましい。また、部分架橋されべきエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとしては、主として強度的な理由から、エチレンと α -オレフィンとが50/50~90/10、好ましくは、70/30~85/15のモル比で、またムーニー粘度 $ML_{1+1}(120^{\circ}C)$ が約20以上、好ましくは約40~80のものが使用されることが望ましい。そして、これらのエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋は、一般に熱可塑性エラストマー100重量部に対し約0.1~2重量部の有機ペルオキシドを用いて、動的に熱処理して行われる。

そして、これらの熱可塑性エラストマー組成物中には、必要に応じてポリイソブチレン、ブチルゴムなどによつて代表されるペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質および/または鉱物油系軟化剤を混合することもできる。

つぎに、本発明に使用するポリウレタン塗料としては、ASTMによるウレタン塗料の分類による1液形の油変性形、湿気硬化形、及びブロック形、又は2液形の触媒硬化形、ポリオール硬化形等が使用できるが、中でもブロック形及びポリオール硬化形が好ましい性質を示す。特に、従来、用途としてほとんどマグネットワイヤーに限られていたブロック形ポリウレタン塗料が表面光沢、

塗膜密着性等の点でより好ましいことを見出した。

ポリオール硬化形ポリウレタン塗料は、主としてトリメチロールプロパンとTDIの反応生成物である遊離イソシアネート基を持つプレポリマーとポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等の主剤とを配合したものである。

又、ブロック形ポリウレタン塗料は、各種ポリオールとジイソシアネート類によつて得られるプレポリマーの遊離イソシアネート基を、たとえばフェノールで封鎖（ブロック）し、常温で活性水素を持つ化合物と反応せず、高温時にはフェノールが分離してイソシアネート基が現われ、これが系内のポリオールと反応して塗膜を形成する。これらポリウレタン塗料はいずれも国内で市販され入手可能である。

つぎにポリウレタン塗料の塗布に先立つて表面のコロナ放電処理を行う。コロナ放電は放電プラズマの1種であり、放電処理は、高周波発振器に接続する電極バーを被処理物体を対面して行う。出力電圧約4~8KV程度、処理時間は約10~100sec程度である。コロナ放電処理装置は市販されているものを使用することができる。

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

(A成分) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン3元共重合体ゴム；エチレン単位/プロピレン単位（モル比）：78/22、ヨウ素価、ムーニー粘度（ ML_{1+1} 、 $121^{\circ}C$ ）61

(B成分) アイソタクチックポリプロピレン樹脂；メルトインデックス13g/10分（ $230^{\circ}C$ ）

(C成分) 1,3-ビス（第3ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン20重量%、ジビニルベンゼン30重量%およびパラフィン系鉱油50重量%よりなる混合物

上記（A成分）70重量部、（B成分）30重量部および（C成分）1重量部をヘンシエル・ミキサーで混合し、その後混合物を120~140℃に予熱された密閉型パンバリー・ミキサー中に移し、更に、ナフテン系プロセスオイル（以下オイルと略す）を30重量部を加え、180~190℃で10分間混練および架橋反応を行つた。（パンバリー工程）

このようにして得られたエチレン・プロピレン系共重合体ゴムの部分架橋物70重量部と低密度ポ

リエチレン〔密度0.917 g/cm³、メルト・インデックス6.5 g/10分 (190℃)〕30重量部とを押出機中で混合し、低密度ポリエチレンと部分架橋ゴムとが51/49の重量比のブレンド体からなる熱可塑性エラストマーを製造した。

このようにして製造された熱可塑性エラストマーを、東芝製90mmφT-ダイ押出成形機を用いて、スクリーンがフルフライト、L/D22、押出温度220℃、T-ダイがコートハンガーダイ、引取得度5 m/分で0.3mm厚みのシート状に押出し、冷却ロール（ロール温度35℃）で冷却し、その後コロナ放電処理を行う。コロナ放電処理装置は春日電機㈱製HFS-201型で処理条件は、シート速度5 m/min、電極間の間隔0.7mm、出力電圧6KVで行った（以下、コロナ放電処理と略す）。このようにして表面をコロナ放電処理されたシートに、フェノールでブロックしてあるトリレンジイソシアネート（TDI）とポリオールからなる一液型ウレタン塗料を乾燥膜厚20μになるように塗布し、80℃で30分間焼付けた。得られたウレタン塗

装シートの評価を行った。
表面光沢：JIS Z-8741に準じて光入射角60°でグロスを測定したところ（以下60°グロスと略す。）80%であり、ウレタン塗装していない同一シート（60°グロス15%）に比べて大巾に表面光沢が改良された。

塗膜密着性：塗布2日後に、鋭利なカミソリで塗膜表面を1mm間隔で11本平行に傷を入れ、更

に、それを直角に11本平行に傷を入れる。これにより、1mm四方に切れたますが100コできる。その100コのますをすべておおうように日パンのセロテープを貼り付け、すぐにその貼り付けたセロテープをはがした（以下ゴバン目剥離テストと略す）ところ塗膜は100コ中100コともはがれなかった。（以下100/100と略す。）

実施例 2

バンバリー工程において、オイルを配合しない以外は実施例1と同様にしてウレタン塗装シートを作り評価を行った。

表面光沢：60°グロスは75%であり、ウレタン塗装をしてない同一シート（60°グロス12%）に比して大巾に表面光沢が改良された。

塗膜密着性：塗布2日後にゴバン目剥離テストを行ったところ100/100の密着性良好であった。

比較例 1

コロナ放電処理をしない以外は、実施例1と同様にしてウレタン塗装シートを作り評価を行った。

塗膜密着性：塗布2日後にゴバン目剥離テストを行ったところ0/100と密着性不良であった。

比較例 2

C成分を配合しない以外は実施例1と同様にしてウレタン塗装シートを作り評価を行った。

塗膜密着性：塗布2日後にゴバン目剥離テストを行ったところ0/100と密着性不良であった。

結果をまとめて第1表に示した。

第 1 表

例		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
光沢	60° グロス(%)	80	75	—	—
塗膜密着性	ゴバン目剥離テスト	100/100	100/100	0/100	0/100
備考		ウレタン未塗装シートの60°グロス=15%	ウレタン未塗装シートの60°グロス=12%	—	—